Über die

Einwirkung von Thionylchlorid

auf

einige Amine der Kampherreihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Julius Jörgensen

aus Bangkok in Siam.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1896.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis.**

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0243

Einleitung.

Das Thionylchlorid ist zwar schon früher als Reagens in der organischen Chemie verwendet worden, jedoch erst in der neueren Zeit zu allgemeinerer Bedeutung gelangt.

Persoz[1] erhielt im Jahre 1849 bei der Einwirkung von trocknem Schwefeldioxyd auf Phosphorpentachlorid eine farblose Flüssigkeit, die er für eine einheitliche Verbindung beider annahm.

Kremers[2] gewann unabhängig von diesem Versuche auf dieselbe Art eine stark lichtbrechende bei 100° siedende Substanz, die er schwefligsaures Phosphorsuperchlorid nannte und der er die Formel $PCl_5\,2\,SO_2$ beilegte.

Das Verdienst, Klarheit in diese Reaktion hineingebracht zu haben, gebührt H. Schiff[3]. Es gelang ihm im Jahre 1857 das Kremers'sche schwefligsaure Phosphorsuperchlorid durch wiederholte Fraktion zu trennen, einerseits in das bei 110° siedende Phosphoroxychlorid, andrerseits in eine bei 82° siedende wasserhelle Flüssigkeit, der er die Formel $SOCl_2$ zuschrieb. Er nannte sie „Thionylchlorid", und die zweiwertige Gruppe SO das Radikal „Thionyl". Kremers und Persoz hatten also nur ein

[1] Comptes rendus 28, 86.
[2] Annalen 270, 297.
[3] Annalen 102, 110.

Gemisch von Phosphoroxychlorid und Thionylchlorid, wie folgende Gleichung zeigt:

$$SO_2 + PCl_5 = POCl_3 + SOCl_2.$$

Neuerdings wird Thionylchlorid nach der von A. Michaelis[1] angegebenen Methode durch Einleiten von Schwefelsäureanhydrid in Zweifach-Chlorschwefel dargestellt.

Das Studium der Einwirkung des Thionylchlorids begann Schiff mit dem Ammoniak. Er glaubte dabei einen dem Harnstoff analogen schwefelhaltigen Körper, das Thionylamid erhalten zu haben.

$$4\,NH_3 + SOCl_2 = SO{<}^{NH_2}_{NH_2} + 2\,NH_4Cl.$$

A. Michaelis[2] wies dagegen später nach, dass so nur ein Gemenge von Chlorammonium, Schwefel, schwefligsaurem und polythionsaurem Ammoniak entstanden war.

Mit Erfolg wurde das Radikal Thionyl zum ersten Mal im Jahre 1859 von Carius[3] in die organische Chemie eingeführt. Durch Einwirkung von Thionylchlorid auf wasserfreie primäre Alkohole gelangte er zu den Schwefligsäureestern:

$$2\,R.OH + SOCl_2 = 2HCl + SO{<}^{OR}_{OR}.$$

Bei Versuchen einen analogen Körper durch Einwirkung auf Phenol aufzufinden, erhielt er eine dickflüssige, zähe, nicht einheitliche Substanz, die er nicht weiter untersuchte.

Tassinari[4] wies 1890 nach, dass sich in diesem Falle unter Freiwerden von Salzsäure und Schwefeldioxyd ausser einem Chlor und Schwefel enthaltenden Körper Dioxythiobenzol $S(C_6H_4.OH)_2$ bildet.

---

[1] Annalen 274. 184.
[2] A. Michaelis, Anorg. Chem. I. 641.
[3] Annalen 111. 93.
[4] Berichte 23. R. 491.

Durch Einwirkung von Thionylchlorid auf aliphatische und aromatische Säuren stellten Heumann und Köchlin[1] Säurechloride dar.

$$C_6H_5CO_2H + SOCl_2 = C_6H_5COCl + SO_2 + HCl.$$

Diese Reaktionen beweisen, dass, ebenso wie die Säurechloride, Thionylchlorid imstande ist, sein Chlor gegen die Hydroxyl-Gruppen an Säuren auszutauschen.

Colby und Loughlin[2] liessen Thionylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Benzol einwirken

$$2\,C_6H_6 + SOCl_2 = SO{<}\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} + 2HCl.$$

Sie erhielten nach dieser Gleichung das Diphenylsulfoxyd, auch Thionylbenzol genannt, als einen aus Petroläther krystallisierenden Körper, der durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat in das Diphenylsulfon überging.

$$SO_2{<}\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5.\end{matrix}$$

Parker[3] erhielt aus Toluol auf dieselbe Weise das Di-p-Tolylsulfoxyd und das Di-p-Tolylsulfon. Durch Reduktion der Thionylverbindung mit Natrium in alkoholischer Lösung gelangte er zum Di-p-Tolylsulfid:

$$S(C_6H_4 . CH_3)_2.$$

Sulfoxyde der aliphatischen Reihe waren schon vorher von Saytzeff[4] beschrieben worden. Aus Schwefelmethyl erhielt er durch Hineintropfenlassen in abgekühlte Salpetersäure das salpetersaure Dimethylsulfoxyd, das mit kohlensaurem Baryt oder Ätzalkalien gekocht, das Dimethylsulfoxyd lieferte.

Von wissenschaftlichem Werte wurden die Thionylverbindungen aber erst durch die Entdeckung der Thionylhydrazone und der Thionylamine von Seiten A. Michaelis

[1] Berichte 16. 1625.
[2] Berichte 20. 196.
[3] Berichte 23. 1844.
[4] Annalen 144. 148.

im Jahre 1889. Seit dieser Zeit sind ausgedehnte Forschungen auf diesem Gebiete unternommen worden.

A. Michaelis[1] erhielt bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylhydrazin das Thionylphenylhydrazon in schönen schwefelgelben Prismen neben salzsaurem Phenylhydrazin:

$$3\,C_6H_5NH.NH_2 + SOCl_2 = 2\,C_6H_5NH.NH_2.HCl + C_6H_5NH.N:SO.$$

Ebenso wurde das Thionyläthylphenylhydrazon:

$$C_6H_5N(C_2H_5)N:SO$$

erhalten. Gegen Wasser sind diese Körper beständig, dagegen werden sie durch Alkalien in Hydrazin und schwefligsaures Salz zersetzt.

Die Thatsache, dass die Thionylgruppe SO, ähnlich den Aldehyd- und Ketonresten, leicht statt zweier Wasserstoffatome in das Phenylhydrazin eintritt, führt zu folgender Anschauung. Die Formel der hypothetischen schwefligen Säure ist $H.SO_2OH$. Sie tritt auf wie eine Aldehydsäure und verhält sich zur Schwefelsäure wie Acetaldehyd zur Essigsäure. Bei der Hydrazonbildung tritt der an ein Sauerstoffatom gebundene Rest in das Hydrazin ein: dies würde bei der schwefligen Säure der Rest $HSO.OH$ sein. Das Verhältnis dieses Restes zu Thionyl SO ist aber genau dasselbe wie das der hypothetischen schwefligen Säure $H.SO_2.OH$ zum Anhydrid SO_2. Demgemäss kann man auch das Thionyl SO als das Anhydrid eines Aldehydrestes betrachten.

Thionylhydrazone wurden in grösserer Anzahl von Michaelis und Ruhl[2] erhalten. Sie wurden entweder nach der schon dargestellten Methode gewonnen, oder auch durch Einleiten von trocknem Schwefeldioxyd in die Benzollösung der Hydrazine unter Erhitzen, wobei die

[1] Ber. 22. 2228. Ber. 24. 751.

[2] Annalen 270. 114.

zuerst gebildete Verbindung

$$C_6H_5NH.NH_2.SO_2$$

in das Thionylhydrazon unter Abgabe von Wasser übergeht. Jedoch ist diese letztere Darstellungsweise nicht allgemein gültig, vielmehr beschränkt sie sich auf das Thionylphenylhydrazon, Thionyl-o- und -p-Tolylhydrazon.

Bei Anwendung des Thionylanilins[1] gelingt es, alle Thionylverbindungen primärer und unsymmetrischer sekundärer Hydrazine zu erhalten.

$$C_6H_5N:SO + RNH:NH_2 = C_6H_5NH_2 + RNH.N:SO.$$

Dagegen übt Thionylanilin bei sekundären symmetrischen Hydrazinen oxydirende Wirkung[2] aus. So erhält man aus Hydrazobenzol beim Erwärmen Azobenzol und Schwefel

$$2C_6H_5.HN.NHC_6H_5 + 2C_6H_5N:SO = 2H_2O + 2S + 3(C_6H_5)_2N_2.$$

Durch Halogene oder durch die Nitrogruppe substituirte Hydrazine wurden in ihrem Verhalten zu Thionylchlorid von Klieeisen untersucht. Die Reaktionen verliefen in glattester Weise. Es wurden von ihm u. A. dargestellt das m- und o-Nitrothionylphenylhydrazon

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\NH.N.SO,\end{cases}$$

Parabromthionylphenylhydrazon

$$C_6H_4\begin{cases}Br\\NH.N:SO\end{cases}$$

und das Parabromnitrothionylphenylhydrazon

$$C_6H_3\begin{cases}Br\\NO_2\\NH.N:SO.\end{cases}$$

Versuche durch Einwirkung von Thionylchlorid auf tertiäre Amine Thionylverbindungen zu erhalten, miss-

---

[1] Berichte 24. 751. Annalen. 270. 120.

[2] Annalen 274. 204.

langen[1]. Es bildeten sich vielmehr in Folge Spaltung des Thionylchlorids in Chlorschwefel und Sulfurylchlorid

$$2\,SO\,Cl_2 = S\,Cl_2 + S\,O_2\,Cl_2$$

durch den entstandenen Chlorschwefel Thiokörper, während das Sulfurylchlorid Sulfosäurechloride bildete, die in die freie Säure übergingen. So bildete sich das Thiodimethylanilin

$$3\,C_6H_5.N(CH_3)_2 + 2\,SO\,Cl_2 = S[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 + C_6H_4\begin{matrix}N(CH_3)_2\\ SO_2\,Cl\end{matrix}$$

das schon früher aus Chlorschwefel und Dimethylanilin von Holzmann[2] erhalten worden war.

Weder durch Anwendung von Aluminiumchlorid, noch durch Quecksilberdimethylanilin statt der freien Base konnte eine Thionylverbindung erhalten werden. Im letzteren Falle entstand nach Erhitzen mit Salzsäure und Entfernung des Quecksilbers durch Fällen mit Schwefelwasserstoff mit Natronlauge ein methylamidiertes Triphenylsulfinchlorid: das Hexamethyltriamidotriphenylsulfinchlorid.[3]

$$[C_6H_4N(CH_3)_2]_3\,S\,Cl.$$

Gauhe[4] fand, dass Thionylchlorid und Zinkäthyl nicht unter Bildung eines Thionyläthans auf einander einwirken, sondern es entsteht dabei Schwefeläthyl:

$$3\,Zn(C_2H_5)_2 + 2\,SO\,Cl_2 = 2\,Zn\,Cl_2 + Zn\,O + (C_2H_5)_2\,O + 2\,(C_2H_5)\,S$$

eine Bestätigung der von Michaelis und Godchaux gemachten Beobachtungen.

Auch beim Acetessigester bilden sich nach B. Philips[5] Thiacetessigester.

---

[1] Berichte 23. 553. Annalen 274. 177.
[2] Berichte 20. 1636.
[3] Berichte 24. 758.
[4] Annalen 143. 266.
[5] Berichte 23. 561.

Bei sekundären aromatischen Aminen konnten nur unter Zuhülfenahme des Aluminiumchlorids Thionylkörper erhalten werden. In ihnen sind die Reste zweier Moleküle durch die Thionylgruppe gebunden. Sie sind von Michaelis und Godchaux erforscht worden.

H. Schiff[1] hatte schon im Jahre 1857 Thionylchlorid auf Anilin einwirken lassen, und dabei einen Körper erhalten, den er irrtümlicherweise als Thionylanilid

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 . NH \\ C_6H_5 . NH \end{matrix}\right\rangle SO$$ ansah.

Böltinger[2] wiederholte diesen Versuch. Er erhielt neben salzsaurem Anilin ein dunkelgelbes Öl von stechendem Geruch, ähnlich dem des Chlorschwefels, wofür er denn auch die Verbindung ansah.

Michaelis und Herz[3] haben erst 1891 die Identität des dunkelgelben Öls, des Thionylanilins, festgestellt und dasselbe näher beschrieben. So wurden von ihnen dargestellt o- und p-Thionyltoluidin, von Siebert[4] die m-Verbindung.

Die primären aromatischen Amine tauschen also ihre zwei Wasserstoffatome der Amidgruppe gegen das Radikal Thionyl aus, und bilden so die Thionylamine neben salzsaurem Salz.

$$3\,C_6H_5 . NH_2 + SOCl_2 = C_6H_5N : SO + 2\,C_6H_5 . NH_2HCl.$$

Die salzsauren aromatischen Amine setzen sich auch mit Thionylchlorid unter Freiwerden von Salzsäure[5] um:

$$C_6H_5NH_2HCl + SOCl_2 = 3\,HCl + C_6H_5NSO.$$

Die aromatischen Thionylamine sind wenig stechend riechende Flüssigkeiten, von braun bis hellgelber Farbe. Sie sind zum grössten Teil unter vermindertem Druck destillierbar, manche auch bei gewöhnlichem Druck. Durch

[1] Annalen 102. 114.
[2] Berichte 11. 1407.
[3] Berichte 23. 3480 und 24. 745.
[4] Annalen 274. 226.
[5] Annalen 274. 201.

kaltes Wasser werden sie nur langsam, durch heisses Wasser und Mineralsäuren schnell in Amin bezw. Aminsalz und Schwefeldioxyd zersetzt. Mit steigender Anzahl der Methylgruppen werden die Thionylamine beständiger, ja das Thionylmesidin lässt sich, nach Junghans[1], mit Wasserdämpfen übertreiben.

Was die Constitution der Thionylamine angeht, so ist der Beweis, dass die Thionylgruppe am Stickstoff und nicht am Kohlenstoff gelagert ist, dadurch erbracht, dass wässerige Alkalien das Amin unter Erwärmung regenerieren, während sie selbst in die schwefligsauren Salze übergehen.

$$C_6H_5NSO + 2KOH = C_6H_5NH_2 + K_2SO_3.$$

Die Frage der Wertigkeit des Schwefels der Thionylgruppe ist noch nicht entschieden. Da er im Thionylchlorid vierwertig auftritt, wie Michaelis[2] bewiesen hat, so wird er auch wohl in allen Thionylverbindungen so auftreten. Es ist mithin die allgemeine Formel der Thionylamine R.N:SO.

Versuche von Hümme[3] haben erwiesen, dass Aniline, die Cl, Br, J oder NO_2 Gruppen substituiert enthalten, fähig sind, normale Thionylamine zu bilden. Haegele und Siebert[4] haben gezeigt, dass Aniline, die ein Wasserstoff-Atom durch eine Hydroxyl- oder Carboxyl-Gruppe ersetzt enthalten, keine Thionylamine liefern. Tritt aber an Stelle des Wasserstoffs der Hydroxyl- oder Carboxyl-Gruppe ein Alkyl ein, so erhält man wieder normale Thionylamine. Es konnten z. B. Thionylanisidin und Thionylamidobenzoësäureester dargestellt werden, dagegen nicht ein Thionylamidophenol und eine Thionylamidobenzoësäure.

[1] Annalen 274. 233.
[2] Berichte 24. 762.
[3] Berichte 24. 754. Annalen. 274. 217.
[4] Annalen 274. 243. 247.

Thionylverbindungen primärer aliphatischer Amine sind von Michaelis und Storbeck[1] eingehend studiert worden. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:

$$3\,NH_2.R + SOCl_2 = R.NSO + 2\,RNH_2.HCl.$$

Thionylanilin wirkt ebenso ein wie Thionylchlorid:

$$C_6H_5N:SO + R.NH_2 = C_6H_5NH_2 + R.N:SO.$$

Die salzsauren Salze werden von Thionylchlorid garnicht oder nur wenig angegriffen.

Die Thionylamine der aliphatischen Reihe sind äusserst leicht zersetzlich, und gehen schon durch die Feuchtigkeit der Luft in die Sulfite über.

Beim Studium des Verhaltens der aliphatischen sekundären Amine zu Thionylchlorid hat in neuester Zeit Schindler[2] das Thionyldiäthylamin $\begin{matrix}C_2H_5.N\\C_2H_5.N\end{matrix}\!>\!SO$ erhalten.

Michaelis[3] hat einen ähnlichen Körper, das Thionylpiperidin $\begin{matrix}C_5H_{10}N\\C_5H_{10}N\end{matrix}\!>\!SO$ dargestellt. Diese Verbindungen entstehen durch Zusammentreten zweier Moleküle Amine und Austausch der zwei Wasserstoff-Atome der Imid-Gruppen gegen das Radikal Thionyl.

Sie verhalten sich wie schwache Basen, sind unter vermindertem Druck destillierbar und gehen durch Wasseraufnahme in die Sulfite über. Diese Sulfite bilden sich auch beim Einleiten von trocknem Schwefeldioxyd in die ätherischen Amine.

Aus dem Übergangsglied der aliphatischen zu den aromatischen Aminen, dem Benzylamin[4], war trotz grösster Sorgfalt keine Thionylverbindung erhältlich. Es bildeten sich Benzaldehyd, salzsaures Benzylamin und ein Körper

[1] Berichte 28. 593.
[2] Berichte 28. 1016.
[3] Berichte 28. 1014.
[4] Annalen 274. 197.

von noch nicht genügend erforschter Konstitution, dem aber höchst wahrscheinlich die Formel NHS zukommt:

$$6\,C_6H_5.CH_2.N_2H + 2\,SOCl_2 = 2\,C_6H_5.COH + 2\,NHS + 4\,C_6H_5.CH_2.NH_2.HCl.$$

Durch Untersuchungen Schröters[1] wurde festgestellt, dass dieser Körper beim Auflösen in Wasser wenig thioschwefelsaures und viel polythionsaures Ammonium bildet.

Linow[2] erhielt aus Tolubenzylaminen leicht veränderliche Thionylamine, die durch Erhitzen in Aldehyd und NHS übergingen. Ist in Homologen des Benzylamins ein H-Atom der CH_2 Gruppe durch ein Alkyl ersetzt, so vermögen sie auch Thionylverbindungen zu bilden, die sich auf die erwähnte Weise zersetzen.

Aromatische Diamine wurden in ihrem Verhalten zu Thionylchlorid von Buntrock[3] studiert. Die freien Basen, die m- und p-Verbindungen und deren salzsauren Salze lieferten Thionylamine, während die o-Verbindungen und ihre salzsauren Salze sogenannte Piazthiole ($C_6H_4<\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}>S$) ergaben, die bereits früher allerdings auf anderem Wege von Hinsberg[4] erhalten worden waren.

Bei aliphatischen Diaminen bilden sich nach Graentz[5] solche piazthiolartige Körper nicht. Er erhielt das Thionyläthylendiamin und das Thionyltrimethylendiamin als leicht zersetzliche gelbe Flüssigkeiten, die an der Luft in die Sulfite übergingen.

Düring[6] erhielt bei der Einwirkung von Thionylanilin auf m- und p-Xylylendiamin in der Hauptsache Amidotoluylaldehyd: $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NH_2\\COH\end{matrix}$ auf o-Xylylendiamin ein

[1] Berichte 26. 2155.
[2] Inaugnal-Dissert. Rostock 1893.
[3] Annalen 274. 259.
[4] Berichte 22. 2899.
[5] Inaugural-Dissert. Rostock 1896.
[6] Berichte 28. 601.

Dihydroisoindol $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>NH$, in allen drei Fällen neben Ammoniak, Anilin, Schwefel, thioschwefelsaurem und trithionsaurem Diamin.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Michaelis habe ich das Studium der Einwirkung des Thionylchlorids auf primäre hydrocyklische, speziell Amine der Kampherreihe, unternommen, dessen Resultate ich mir in Folgendem mitzuteilen erlaube.

Experimenteller Teil.

I.

Menthylamin.

Das Menthylamin wurde zuerst von Moriya[1] erhalten. Er nitrierte Menthol vermittelst starker Salpetersäure, und behandelte die erhaltene Nitroverbindung, die er ihrer Explosibilität wegen nicht analysiren konnte, mit Zinn und Schwefelsäure. Auf die Art gewonnen, stellte es eine rötliche an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Siedepunkte 185—190° dar.

Auf anderem Wege gelangte zunächst Wallach[2] zum Menthylamin. Er gewann durch Erhitzen des Menthons mit Ammoniumformiat die Formylverbindung der gesuchten Base, die er dann durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Freiheit setzte.

$$C_{10}H_{18}O + 2HCO_2(NH_4) = H_2O + NH_4HCO_3 + C_{10}H_{19}.NHCOH.$$

Auf noch anderem Wege gelangten Andres und Andreef[3] zu dieser Base, nämlich durch Reduktion des Menthonoxims mit nascirendem Wasserstoff, nach der von Goldschmidt[4] angegebenen allgemein gültigen Methode.

---

[1] Journ. Chem. Soc. 1881. 77.
[2] Berichte 24. 3992.
[3] Berichte 25. 618.
[4] Annalen 250. 328.

Ich habe das zu meinen Versuchen nötige Menthylamin nach dem von Wallach angegebenen Verfahren hergestellt.

Das Menthon wurde nach Beckmann[1] aus Menthol gewonnen. Die von Atkinson und Joshida[2] aufgefundene Methode wurde auch probiert, hat sich aber als weniger ergiebig und einfach erwiesen. Auch war das auf diese Weise erhaltene Menthon nicht von derselben Reinheit, wie das nach Beckmann erhaltene.

Im Anfang hielt ich mich genau an die Angaben von Wallach. Ich erhitzte je 5 g Menthon mit je 6 g Ammoniumformiat im zugeschmolzenen Rohr auf 180—200° und sammelte den Inhalt der Röhren. Das Erhitzen dauerte 4—5 Stunden.

Da infolge des hohen Druckes in den Röhren mir von vieren durchnittlich zwei zersprangen, so schlug ich, auch um grössere Mengen verarbeiten zu können, einen etwas abweichenden Weg ein, der sich vortrefflich bewährt hat.

Ich erhitzte 100 g Menthon mit 150 g Ammoniumformiat am Rückflusskühler im Sandbade auf 220—230°. Je länger ich die Substanzen auf einander einwirken liess, desto grösser wurde die Ausbeute. Länger als 4 Tage zu erhitzen ist jedoch zwecklos.

Der gesammelte Röhren- bezw. Kolbeninhalt wurde am Rückflusskühler mit der fünffachen Menge konzentrierter Salzsäure sechs Stunden gekocht, darauf die ganze Masse bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Zur Entfernung nicht basischer Bestandteile, wie z. B. unzersetzten Menthons, wurde der Krystallbrei tüchtig mit Äther ausgeschüttelt.

Die klare Lösung des salzsauren Salzes wurde in einem Kolben mit Äther übergossen. In den Kolben wurden kleine Stückchen Kalihydrat hineingethan, die unter heftiger Erwärmung das Amin in Freiheit setzten.

[1] Annalen 250. 325.

[2] Journ. Chem. Soc. 1882. 50, Jahresberichte 1882, 775.

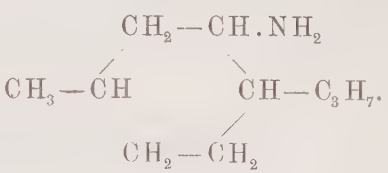
Es ist daher angebracht die Reaktion nicht zu beschleunigen, und den Kolben gut zu kühlen. Die Erwärmung wird so stark, dass der Äther anfängt zu sieden, wobei natürlich sehr viel Amin verloren geht.

Um das Amin völlig wasserfrei zu erhalten, lässt man, wenn alles salzsaure Salz zersetzt ist, die von Kali bezw. Chlorkalium abfiltrierte ätherische Lösung einige Tage mit festem Kalihydrat stehen. Zur Entfernung auch jeglicher Spur von Wasser wurde in die vom Kalihydrat abfiltrierte Lösung so lange blankes metallisches Natrium hineingethan, bis keine Entwicklung von Wasserstoff mehr stattfand.

Aus einem Fraktionskolben wurde der Äther portionenweise verjagt und der nicht mehr auf dem Wasserbade siedende Teil im Vakuum und im Wasserstoffstrom fraktioniert. Fast die ganze zurückgebliebene Flüssigkeit ging über und erwies sich als reines bei 207—209° siedendes Menthylamin.

Nach dem Kochen mit alkoholischem Kali treibt Wallach die Base mit Wasserdämpfen über. Hierbei giebt es erstlich viele Verluste und zweitens geht auch unzersetztes Menthon mit über, das erst dadurch entfernt werden kann, dass man alles übergegangene freie Amin an Salzsäure bindet und ausäthert. Dann wird die salzsaure Lösung eingedampft, durch Kali das Amin in Freiheit gesetzt und wieder mit Wasserdämpfen übergetrieben. Erst dann ist man sicher, menthonfreies Menthylamin zu haben. Durch fraktionierte Destillation sind Menthon und Menthylamin nicht zu trennen, da jenes bei 208°, dieses bei 207—209° siedet.

Das Menthylamin ist das β-Derivat des Amidohexahydroparacymols.



Es ist eine Base von mäusekothartigem Geruch, der lange anhaftet. Es zieht mit grosser Heftigkeit Kohlensäure aus der Luft an, weshalb ich bei allen meinen Versuchen vorher einen Strom trocknen Wasserstoffs durch die anzuwendenden Gefässe schickte.

Thionylchlorid und Menthylamin.

Thionylmenthylamin.

$C_{10}H_{19}.N:SO.$

Das Menthylamin hat völlig die stark basischen Eigenschaften eines Amins der Fettreihe. Zur Darstellung des Thionylamins liess ich 1 Mol. (3,99) Thionylchlorid aus einem Tropftrichter allmählich zu 3 Mol. (15 g) Menthylamin zutropfen, beides stark mit wasserfreiem Benzol verdünnt.

Die Wahl des Verdünnungsmittels ist nicht gleichgiltig. In ätherischer Lösung erhielt ich stets harzige braune Substanzen, die bei der Destillation im Vakuum sich unter Bildung von Schwefel zersetzen und nur geringe Spuren Thionylamin ergaben. In Benzol dagegen erhielt ich befriedigende Ausbeuten.

Um alle Feuchtigkeit fern zu halten, liess ich während der Reaktion sorgfältig getrockneten Wasserstoff durch die Gefässe strömen, und verschloss alle Öffnungen mit Chlorcalciumröhren.

Die Einwirkung ging ziemlich heftig vor sich, so dass von Zeit zu Zeit innegehalten und gekühlt werden musste. Unter Bildung von weissen Nebeln färbte sich der Inhalt des Kolbens gelb bis braunrot. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde, nachdem alles Thionylchlorid zugetropft war, einige Stunden an einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt.

Nachdem dann das Benzol abdestilliert worden war, erhielt ich einen braunroten Kuchen, der aus salzsaurem Menthylamin und der Thionylverbindung bestand. Letztere

wurde in wasserfreiem Äther aufgenommen, vom unlöslichen salzsauren Salz abfiltriert, in einen Tropftrichter gethan und aus einem daran befindlichen Fraktionskolben der Äther portionsweise verjagt.

Es hinterblieb eine zähe rotbraune Flüssigkeit, die nun unter vermindertem Druck der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Bei einem Druck von 20 mm ging zwischen 80 und 120° eine ziemliche Menge gelbgefärbter Flüssigkeit über, die, nochmals destilliert, bei 12 mm Druck reines chlorfreies zwischen 99 und 102° siedendes Thionylmenthylamin darstellte.

Sofort vorgenommene Analysen lieferten folgende Resultate:

I.

0,2533 g Substanz ergaben 0,2916 g $BaSO_4$.

II.

0,212 g Substanz ergaben 0,2434 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
I. S = 15,81 %	15,92 %
II. S = 15,75 %.	—

Thionylmenthylamin hat einen angenehmen aromatischen, nur wenig stechenden Geruch. Es zeigt die allgemein bekannten Thionylamin-Reaktionen: mineralische Säuren zersetzen es unter Freiwerden von Schwefeldioxyd, mit Natronlauge behandelt tritt der Geruch nach dem Amin auf. Thionylmenthylamin hat bei 17°C ein spez. Gewicht von 1,02, gegen kaltes Wasser ist es ziemlich beständig, heisses Wasser wird addiert: es bildet sich Mentylaminsulfit, in welches es auch bei längerem Stehen an der Luft übergeht.

Thionylchlorid und salzsaures Menthylamin.

Die salzsauren aliphatischen Amine setzen sich, wie ich schon in der Einleitung bemerkt habe, wenig oder gar-

nicht mit Thionylchlorid um. Interessant war es darum, das Verhalten des salzsauren Menthylamins zu beobachten.

Den bei dem Versuche, den ich eben beschrieben habe, erhaltenen Rückstand von salzsaurem Menthylamin reinigte ich durch wiederholtes Auswaschen mit wasserfreiem Äther und trocknete denselben im Exsiccator. Ich erhielt so ungefähr 9,5 g.

Nach der Formel:

$$C_{10}H_{19}NH_2HCl + SOCl_2 = 3HCl + C_{10}H_{19}.N:SO$$

setzte ich zu 1 Mol. (9 g) in wasserfreiem Benzol gelösten salzsauren Salz 1 Mol. (5,5 g) Thionylchlorid, und erhitzte 24 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Es trat gleich bei der Erwärmung eine Entwicklung von Salzsäure ein, die nach der angegebenen Zeit nur noch in Spuren zu merken war. Die anfangs völlig farblose Flüssigkeit wurde beim Zusatz des Thionylchlorids gelb und zum Schluss der Reaktion tief schwarzbraun.

Nachdem mit dieser Lösung genau so verfahren war, wie vorhin beim Thionylmenthylamin beschrieben, wurde die zurückbleibende zähe Flüssigkeit im Vakuum destilliert. Es ging bei einem Druck von 17 mm zwischen 110—115° eine Menge gelb gefärbter Substanz über, die ebenso roch wie das Thionylmenthylamin und auch, nach den übrigen Reaktionen und dem Siedepunkte zu urteilen, Thionylmenthylamin war.

Nach dieser Reaktion also wäre das Menthylamin mehr den aromatischen als den aliphatischen Aminen zuzurechnen. Die von Wallach angegebene Konstitutionsformel deutet auch darauf hin. Jedoch deuten seine übrigen Eigenschaften, das Anziehen der Kohlensäure aus der Luft u. s. w. darauf hin, dass wir es hier mit einer Verbindung zu thun haben, die eine ungesättigte offene Kette aufweist, wie z. B. das Rhodinol, das Geraniol und noch andere Körper mehr aus der hydrocyklischen Reihe. Ein endgültiges Ergebnis bleibt also noch abzuwarten.

Schwefeldioxyd und Menthylamin.

Menthylthionaminsäure.

$$C_{10}H_{19}.NH_2.SO_2.$$

Die Menthylthionaminsäure oder das Menthylaminsulfit kann auf zweierlei Art und Weise erhalten werden. Bei der einen schon angedeuteten Methode bildet das Thionylmenthylamin, bei der anderen das freie Amin das Ausgangsmaterial.

Bei der ersten verläuft der Prozess nach der Gleichung:

$$R.N:SO + H_2O = RNH_2SO_2$$

bei der zweiten nach der Gleichung:

$$R.NH_2 + SO_2 = RNH_2SO_2.$$

Da die Thionylverbindung aber weniger leicht erreichbar ist als das Amin, so bediente ich mich, wenigstens um grössere Mengen darzustellen, der zweiten Methode.

Sehr sorgfältig getrocknetes Schwefeldioxyd, das zweckmässig aus konzentrierter Natriumbisulfit-Lösung entwickelt wird, wurde durch eine wasserfreie ätherische Lösung von Menthylamin so lange in mässigem Strome durchgeleitet, bis der Geruch nach dem Amin verschwunden war, und die Lösung stark nach schwefliger Säure roch. Zu Anfang der Reaktion tritt ein weisser Niederschlag auf, der aber bei weiterem Einleiten von Schwefeldioxyd verschwindet. Während der Dauer des Einleitens ist das Gefäss gut zu kühlen.

Der Äther wurde verjagt. Es hinterblieb eine zähe weisse Masse, die nach einstündigem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum-Exsikkator sich leicht im Mörser zerreiben liess. Beeilt man sich hierbei nicht, so zieht die Thionaminsäure Feuchtigkeit aus der Luft an und geht wieder in den zähflüssigen Zustand über.

Von dem 8 Tage im Vakuum-Exsikkator aufbewahrten Körper wurden zu verschiedenen Zeiten folgende Analysen gemacht:

I.

1) 0,2124 g Substanz ergaben 0,2257 g $BaSO_4$
2) 0,1703 g Substanz ergaben 0,1805 g $BaSO_4$
3) 0,2003 g Substanz ergaben 0,1900 g $BaSO_4$.

II.

1) 0,1773 g Substanz ergaben 0,1121 g $BaSO_4$
2) 0,1696 g Substanz ergaben 0,0987 g $BaSO_4$.

I.

Gefunden:	Berechnet:
1) S = 14,59 %	14,61 %
2) S = 14,49 %	—
3) S = 13,03 %.	—

II.

Gefunden:	Berechnet:
1) S = 8,68 %	8,55 %
2) S = 7,99 %.	—

Der Körper wurde mit Bleichromat verbrannt. Zwei Stickstoffbestimmungen nach Dumas ergaben folgende Resultate:

I.

0,3821 g Substanz entwickelten 21,23 cbcm feuchten Stickstoff bei 756 mm Barometerdruck und 15 °.

II.

0,2314 g Substanz entwickelten 15,22 cbcm feuchten Stickstoff bei 762 mm Barometerdruck und 16 °.

I.

Gefunden:	Berechnet:
N = 6,46 %.	6,39 %.

II.

N = 7,68 %.	—

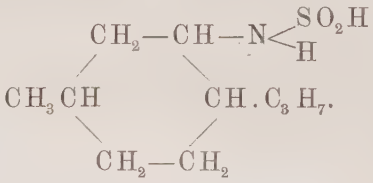
Die Analysen zeigen eine fortschreitende Abnahme des Gehalts an Schwefel und eine Zunahme des Gehalts an Stickstoff. Die Menthylthionaminsäure spaltet Schwefeldioxyd ab und geht in das menthylthionaminsaure Menthylamin über:

$$(C_{10}H_{19}NH_2)_2 . SO_2,$$

ein Vorgang, den Michaelis und seine Schüler schon öfter bei Verbindungen dieser Art beobachtet haben. Das Menthylaminsalz entsteht auch, wenn man zu 1 Mol. frisch bereiteter Menthylthionaminsäure 1 Mol. Menthylamin hinzufügt.

Das Menthylaminsulfit ist hygroskopisch und zerfliesst an der Luft. Es bräunt sich bei 160°, und unter Gasentwicklung schmilzt es bei 187—192°.

Die Konstitutionsformel dürfte folgende sein:



Menthylaminsulfit löst sich in Wasser und Alkohol leicht, schwer in Äther und Benzol.

Additionsprodukte der Thionaminsäuren mit aromatischen Aldehyden.

Analog den Sulfiten der Alkalien geben auch die Sulfite einiger organischer Basen Additionsprodukte mit Aldehyden. Es sind meist schön krystallisierende Verbindungen. Sie sind in grosser Anzahl von Michaelis und seinen Schülern erhalten worden.

Diese Körper entstehen:

1. Durch Mischung von 1 Mol. Thionylamin und 1 Mol. Aldehyd in wässeriger Lösung.

2. Durch Hinzufügen von 1 Mol. Aldehyd in die alkoholische Lösung der Thionaminsäure.

Indirekt fallen beide Methoden zusammen, da das Thionylamin sich mit Wasser zu Thionaminsäure addiert, und erst als solches sich mit dem Aldehyd kondensiert.

$$R.N:SO + H_2O = R.N\begin{matrix}H\\ SO_2H.\end{matrix}$$

$$R.N\begin{matrix}-SO_2H\\ H\end{matrix} + C_6H_5.COH = RN\begin{matrix}SO_2H\\ CH\end{matrix}\begin{matrix}OH\\ C_6H_5.\end{matrix}$$

Benzaldehydmenthylthionaminsäure oder Benzaldehydmenthylaminsulfit.

$$C_{10}H_{19}.NH_2.SO_2.C_6H_5.COH.$$

Durch eine alkoholische Lösung von 1 Mol. (4 g) Menthylamin liess ich unter Kühlen so lange trocknes Schwefeldioxyd durchstreichen, bis die Lösung darnach roch. Darauf wurde 1 Mol (2,73 g) Benzaldehyd hinzugefügt.

Nachdem das Lösungsmittel verjagt worden war, blieb eine syrupdicke Masse nach, die — auch nicht in der Kälte — zum Krystallisieren zu bringen war. Beim Waschen mit trocknem Äther fiel ein weisses geruchloses Pulver vom Schmelzpunkte 83° aus.

Eine Analyse ergab folgendes auf den gesuchten Körper stimmendes Resultat:

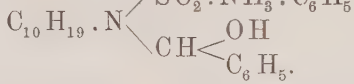
0,1716 g Substanz ergaben 0,1225 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 9,78 %.	9,84 %.

Durch Lösen von Thionylamin und Hinzufügen von Benzaldehyd in wässerigem Alkohol, entstand auch ein harzartiger Körper, der durch Waschen mit Äther gereinigt wurde. So erhielt ich auch Benzaldehydmenthylaminsulfit.

Es ist leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser, schwer löslich in Äther. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt es unter Bildung von Schwefeldioxyd, mit Natronlauge behandelt wird das Amin frei. In beiden Fällen tritt nebenher der Geruch des Benzaldehyds auf.

Sämmtliche Additionsprodukte der Menthyl- sowie der unten beschriebenen Kamphyl- und Bornylthionaminsäure mit Aldehyden vereinigen sich leicht mit 1 Mol. Anilin in wässeriger Lösung. Es bilden sich beim Abdampfen filzartig zusammenhängende Krystallmassen, die, auf Thontellern getrocknet, seidenglänzende Nädelchen ergeben von der Constitution:



Ich habe nebenbei einige dieser sehr beständigen Körper in kleinen Mengen hergestellt, dieselben jedoch nicht näher untersucht.

Salicylaldehydmenthylthionaminsäure oder Salicylaldehydmenthylaminsulfit.

$C_{10}H_{19}.NH_2.SO_2.C_6H_4.OH.COH.$

In die durch Schwefeldioxyd gesättigte alkoholische Lösung von 1 Mol. (4 g) Menthylamin wurde 1 Mol. (3,15 g) Salicylaldehyd hineingegossen. Der Alkohol wurde auf dem Wasserbade verdampft und die zurückbleibende gelbe Flüssigkeit in viel Äther gelöst. Es setzen sich beim Verdunsten des Äthers Krystallkrusten an. Mehrfach aus Äther umkrystallisiert, bildeten dieselben gelbliche bei 89° schmelzende Krystallblättchen von Salicylaldehydmenthylaminsulfit.

0,201 g Substanz ergaben 0,1357 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 9,26 %	9,38 %

Salicylaldehydmenthylthionaminsäure ist löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Äther.

Anisaldehydmenthylthionaminsäure oder Anisaldehydmenthylaminsulfit.

$C_{10}H_{19}.NH_2.SO_2.C_6H_4.OCH_3.COH.$

Eine durch Schwefeldioxyd gesättigte Lösung von 1 Mol. (4 g) Menthylamin in Alkohol wurde mit 1 Mol. (3,51 g) Anisaldehyd versetzt. Nach Verdampfung des Alkohols auf dem Wasserbade wurde der syrupdicke Rückstand in viel Äther gelöst. Durch Zusatz von wenig Wasser fiel ein krystallinischer Brei aus, der auf einem Thonteller im Exsikkator getrocknet wurde. So erhielt ich Anisaldehydmenthylthionaminsäure in Form eines weissen Pulvers vom Schmelzpunkt 72°.

0,2726 g Substanz ergaben 0,1784 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 8,987 %	9,014 %

Anisaldehydmenthylaminsulfit zeigt ebenso wie das Salicylaldehydmenthylaminsulfit dieselben Reaktionen wie die bei Benzaldehydmenthylaminsulfit genannten.

Zimmtaldehydmenthylthionaminsäure oder Zimmtaldehydmenthylaminsulfit.

$C_{10}H_{19}.NH_2.SO_2.C_6H_5.CH:CH.COH.$

1 Mol. (4 g) Menthylamin in alkoholischer Lösung wurde mit Schwefeldioxyd übersättigt. Nach Hinzufügen von 1 Mol. (3,4 g) Zimmtaldehyd und Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb eine gelbbraun gefärbte harzartige Substanz, die nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator fest wurde. Beim Herausnehmen und Zerstossen erwies sich dieselbe als äusserst hygroskopisch, so dass eine Analyse davon nicht gemacht werden konnte. Versuche, es durch Äther in pulverförmigem Zustand zu erhalten, misslangen. Sobald der Äther verdunstet war, nahm das Pulver harzige Konsistenz an.

Reaktionen, wie sie mit den anderen Körpern angestellt wurden, liessen mit Bestimmtheit darauf schliessen, dass die Masse in der Hauptsache aus Zimmtaldehydmenthylthionaminsäure besteht.

Furfurolmenthylthionaminsäure oder Furfurolmenthylaminsulfit.

$C_{10}H_{19}.NH_2SO_2.C_4H_3.O.COH.$

Nach Sättigung von 1 Mol. (3 g) Menthylamin in alkoholischer Lösung und Hinzufügen von 1 Mol. (1,85 g) Furfurol, wurde der Alkohol verdampft. Eine braune zähe Flüssigkeit blieb zurück, die, mit Äther gewaschen, ein schmutzig graues Pulver lieferte, das trotz aller Sorgfalt rein weiss nicht zu erhalten war.

0,2556 g Substanz ergaben 0,1885 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 10,12 %.	10,16 %.

Furfurolmenthylaminsulfit schmilzt nicht ohne Zersetzung bei 224°—230°, es bräunt sich schon stark bei 200°.

II.
Camphylamin.

Im Jahre 1885 waren Goldschmidt und Koreff[1] mit Untersuchungen über einige Campherderivate beschäftigt. Unter anderem wurde dabei von ihnen erwiesen, dass das Campheroximanhydrid sich wie ein Nitril verhält und demgemäss mit Campholensäurenitril identisch ist.

Einer der Beweisgründe war, dass das Anhydrid durch Reduktion unter Aufnahme von vier Wasserstoffatomen in ein Amin überzugehen imstande ist. Sie stellten den Versuch folgendermassen an. Das Campheroximanhydrid $C_{10}H_{15}N$ wurde zusammen mit Zink in einem grossen Kolben mit Schwefelsäure übergossen und die Wasserstoffentwicklung

[1] Berichte 18. 1634.

mehrere Wochen in Gang gehalten. In der That wurde hierbei ein, wenn auch geringer Teil des Anhydrids reduziert.

Weit bessere Ausbeuten wurden erzielt, als sie analog dem von Bernthsen[1] angegebenen Verfahren zur Darstellung des Phenyläthylamins aus Benzylcyanid arbeiteten. Das Campheroximanhydrid wurde in viel Alkohol gelöst und darin viel Zink eingetragen. Durch allmähligen Zusatz von Salzsäure erzeugten sie drei Wochen hindurch eine schwache Wasserstoffentwicklung. Nach dieser Zeit wurde der Kolbeninhalt eingeengt, der Rest mit Alkali übersättigt und dann ausgeäthert. Dieser ätherische Auszug, der alle gebildete Base enthielt, wurde mit Salzsäure geschüttelt. Beim Abdampfen der salzsauren Lösung wurden dünne Blättchen erhalten. Eine vorgenommene Analyse zeigte, dass dieselben aus dem Chlorhydrat einer Base $C_{10}H_{17}NH_2$ bestanden.

Die freie Base konnte rein daraus nicht erhalten werden. Wegen der grossen Umständlichkeit, der geringen Ausbeute und des Zeitverlustes wurde der Versuch einstweilen nicht fortgesetzt.

Erst nach der Mitteilung Ladenburgs[2], dass Nitrile viel schneller und vollständiger durch Alkohol und Natrium reduziert werden, nahm Goldschmidt in Gemeinschaft mit Schulhof[3] die Versuche, die freie Base zu gewinnen, wieder auf.

3—5 g Campholensäurenitril werden im 3—5fachem Volumen Alkohol gelöst, und in diese Lösung so lange Stückchen von metallischem Natrium hineingeworfen, als noch eine kräftige Entwickelung von Wasserstoff erfolgte. Erst wenn beim Erhitzen auf dem Wasserbade das Natrium sich langsam löste, wurde die Reduktion als beendet angesehen. Die ganze Masse wurde darauf in Wasser gegossen und mit Salzsäure übersättigt. Die salzsaure Lösung wurde

[1] Annalen 184. 304.

[2] Berichte 18. 2956.

[3] Berichte 18. 3297 und 19. 709.

mehrfach mit Äther gewaschen, und dann das Amin durch Alkali in Freiheit gesetzt. Das mit Wasserdämpfen übergetriebene Amin wurde in Äther aufgenommen. Nachdem die ätherische Lösung mehrere Tage durch festes Kalihydrat getrocknet und der Äther verjagt worden war, blieb eine dicke ölige Flüssigkeit nach, die, über Natrium destilliert, das farblose, wasserfreie bei 194°—196° siedende Camphylamin ergab.

Das Camphylamin hat einen aminartigen, schwach an Campher erinnernden Geruch. Es zieht heftig Kohlensäure aus der Luft an und erstarrt dann zu einer wachsartigen Masse.

Ich habe zu den nachfolgenden Versuchen etwa 20 g nach diesem Verfahren gewonnen, die grössere Menge jedoch habe ich von Kahlbaum bezogen.

Thionylchlorid und Camphylamin. Thionylcamphylamin.

$C_{10}H_{17}.N:SO.$

Die Einwirkung des Thionylchlorids auf Camphylamin geht nach der schon bekannten Formel vor sich.

3 Mol. (20 g) Kamphylamin, in viel wasserfreiem Äther gelöst, wurden allmählig mit 1 Mol. (5, 17 g) gleichfalls mit Äther verdünntem Thionylchlorid versetzt. Für gute Kühlung war durch eine Kältemischung gesorgt, ebenso waren alle Vorkehrungen zur Abhaltung jeglicher Feuchtigkeit getroffen.

Die anfangs farblose Lösung wird bei der Reaktion immer dunkler, erst gelb dann schliesslich rotbraun unter Abscheidung von voluminösem salzsauren Salz. Nachdem alles Thionylchlorid verbraucht war, wurde noch einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit stösst heftig, so dass man gut thut, Siedestäbchen hinein zu werfen.

Der nach dem Filtrieren durch Verjagung des Äthers gewonnene rotbraune nach Schwefeldioxyd riechende zähflüssige Rückstand wurde der fraktionierten Destillation unterworfen.

Hierbei zeigte es sich, dass trotz eines Druckes von 12 mm die Substanz sich nicht destillieren liess. Bei 50° etwa schoss die ganze Masse in die Höhe unter lebhafter Gasentwickelung und plötzlichem Steigen des Manometers. Es hinterblieb eine harzartige schwarzbraune Schmiere neben Schwefel in der Vorlage.

Ein auf dieselbe Art nochmals angestellter Versuch misslang ebenfalls.

Meine Zweifel, betreffend die Güte des angewendeten Camphylamins, erwiesen sich als grundlos. Dasselbe war von tadelloser Reinheit und vollkommen wasserfrei.

Ich wählte daher ein anderes Lösungsmittel und zwar reines wasserfreies Benzol. Auch hier war ein destillierbares Produkt nicht zu erhalten, ebenso wenig wie bei Anwendung von niedrig und hochsiedendem Petroläther. Bei allen Versuchen wiederholte sich der beschriebene Vorgang.

Unter allen Vorsichtsmassregeln löste ich nochmals 20 g Camphylamin in wasserfreiem Äther und versetzte die Lösung mit 5,17 g Thionylchlorid. Die ätherische Lösung wurde vom salzsaurem Salz abfiltriert, schnell auf dem Wasserbade abdestilliert, und der Rückstand, eine rotbraune Flüssigkeit, in einem sorgfältig getrockneten und frisch mit Phosphorpentoxyd gefüllten Exsikkator hineingestellt und dieser evakuiert. Nach viertelstündigem Stehen wurden zwei Proben der Substanz in Wägegläschen gefüllt, abgewogen und mit Salpetersäure im Rohr eingeschmolzen.

Die Analysen hatten folgende Resultate ergeben:

I.

0,2135 g Substanz ergaben 0,2440 g $BaSO_4$.

II.

0,2374 g Substanz ergaben 0,2733 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
I. S = 15,72 %	16,08 %
II. S = 15,81 %	—

Das erhaltene Produkt war also Thionylcamphylamin. Es ist eine stechend riechende Flüssigkeit. Es zersetzt sich in Wasser äusserst rasch. Thut man ein wenig davon auf eine Thonplatte und rührt es mit einer Glasspachtel durch, so geht die Verbindung durch die Feuchtigkeit der Luft in die Camphylthioaminsäure, und diese unter Abgabe von Schwefeldioxyd in das pulverförmige Kamphylaminsalz der Säure über. Die mit verdünnter Schwefelsäure und Natronlauge vorgenommenen Reaktionen liessen keinen Zweifel über die Identität der rotbraunen Flüssigkeit mit Thionylcamphylamin aufkommen.

Thionylchlorid und salzsaures Camphylamin.

Zwecks Herstellung des salzsauren Camphylamins wurden 15 g Amin in Äther gelöst und mit Salzsäure ausgeschüttelt bis keine basische Reaktion mehr eintrat. Im Scheidetrichter vom Äther getrennt, wurde die salzsaure Lösung bis zur Krystallisation eingeengt. Nochmals umkrystallisiert erhielt ich weisse glänzende Blättchen vom Camphylaminchlorhydrat.

Von diesem getrockneten Salz wurden 1 Mol. (10 g) in viel niedrig siedendem Petroläther suspendiert und 1 Mol. (6,29 g) Thionylchlorid hinzugefügt. Nach zehntägigem Erhitzen war noch alles salzsaure Salz vorhanden. Die bräunliche Färbung der Lösung zeigte jedoch an, dass etwas von dem Salz zersetzt sein musste. Auch bei längerem Erhitzen löste sich das salzsaure Salz nicht mehr.

Aus der Petrolätherlösung konnten nur Tröpfchen erhalten werden, die, wie durch Reaktionen erwiesen wurde, geringe Spuren von Thionylcamphylamin aufzeigten.

Dieser Misserfolg bildet einen Beitrag zur Theorie Wallachs[1], dass bei der Nitrilbildung aus cyklischen Oximen der Campherreihe eine Aufspaltung des Kohlenstoffringes erfolgt, und die cyklischen Verbindungen in ungesättigte

[1] Annalen 278. 303.

aliphatische übergehen. Auch die nun folgenden Körper ähneln in ihrem Verhalten weit mehr den bisher dargestellten analogen Körpern der aliphatischen als der aromatischen Reihe.

Schwefeldioxyd und Camyhlyamin.

Camphylthionaminsäure.

$C_{10}H_{17} . NH_2 . SO_2$.

Trocknes aus Natriumbisulfit entwickeltes Schwefeldioxyd wurde so lange in eine ätherische Lösung von Camphylamin eingeleitet, bis der Geruch nach dem Amin verschwunden und statt dessen der Geruch nach Schwefeldioxyd wahrnehmbar war.

Nach Verdunstung des Äthers erhielt ich eine weisse Masse, die im Exsikkator getrocknet wurde.

Zu verschiedenen Zeiten angestellte Analysen wiesen folgende Resultate auf:

I.

1) 0,2153 g Substanz ergaben 0,2221 g $BaSO_4$.
2) 0,1983 g Substanz ergaben 0,1953 g $BaSO_4$.
3) 0,2365 g Substanz ergaben 0,1986 g $BaSO_4$.

II.

1) 0,2217 g Substanz ergaben 0,146 g $BaSO_4$.
2) 0,2175 g Substanz ergaben 0,1389 g $BaSO_4$.
3) 0,2516 g Substanz ergaben 0,1577 g $BaSO_4$.

I.

Gefunden:	Berechnet:
1) S = 14,17 %	14,75 %
2) S = 13,53 %	—
3) S = 11,53 %.	—

II.

Gefunden:	Berechnet:
1) S = 9,04 %	8,55 %
2) S = 8,77 %	—
3) S = 8,61 %.	—

Die Rubrik I. zeigt drei an aufeinanderfolgenden Tagen nach der frischen Zubereitung, die Rubrik II. die nach sechs Tagen ausgeführten Analysen.

Auch hier war, wie zu sehen ist, die wenig beständige Camphylthionaminsäure in das beständigere Salz übergegangen.

Das Camphylaminsulfit ist äusserst hygroskopisch, löst sich leicht in Wasser und Alkohol unter Abgabe von Schwefeldioxyd, weniger leicht in Äther. Ein Schmelzpunkt dieses Körpers war nicht zu bestimmen, da derselbe trocken in Schmelzröhrchen nicht gebracht werden konnte. Das beständige Camphylaminsalz dagegen sintert bei 100° zusammen und schmilzt zwischen 120 und 150° unter Bräunung und Gasentwicklung.

Benzaldehydcamphylthionaminsäure oder Benzaldehydcamyhylaminsulfit.

$C_{10}H_{17} . NH_2 . SO_2 . C_6H_5 . COH.$

Camphylamin (5 g) wurde in alkoholischer Lösung mit Schwefeldioxyd gesättigt und dazu Benzaldehyd (4 g) etwas mehr als die äquivalente Menge (3,54 g) hineingegossen.

Der Alkohol wurde so weit verdampft, bis syrupartige Konsistenz eintrat. Durch trocknen Äther fiel ein weisses Pulver aus, das, mehrmals mit Äther ausgewaschen, reines Benzaldehydcamphylaminsulfit darstellte.

0,2054 g Substanz ergaben 0,1458 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 9,74 %.	9,91 %.

Es schmilzt nicht ohne Zersetzung bei 104—105°. In wässeriger Lösung wird Schwefeldioxyd und Benzaldehyd allmählich, beim Erwärmen sofort frei. Ebenso wie mit verdünnten Säuren erfolgt mit Natronlauge Spaltung des Produktes.

Salicylaldehydcamphylthionaminsäure oder Salicylaldehydcamphylaminsulfit.

$C_{10}H_{17}.NH_2.SO_2.C_6H_4.OH.COH.$

Die alkoholische mit Schwefeldioxyd gesättigte Lösung von 5 g Camphylamin wurde mit etwas mehr als 4 g Salicylaldehyd versetzt.

Der nach Verdunstung des Alkohols erhaltene Rückstand wurde mehrfach mit trocknem Äther gewaschen und in einem evakuierten Exsikkator über Phosphorsäureanhydrid stehen gelassen. So wurde ein gelbliches Pulver erhalten, das sich aber als so hygroskopisch erwies, dass es in kürzester Zeit an der Luft zu einem Brei zerfloss.

Eine Analyse wurde folgendermassen ausgeführt:

Von dem im Exsikkator getrockneten Pulver wurde möglichst schnell beim Oeffnen desselben in ein vorher abgewogenes Wägegläschen (möglichst dünnwandig) eine Portion hineingethan, und der Exsikkator mit dem Gläschen darin sofort wieder geschlossen. Nach einstündigem Evakuieren wurde der Exsikkator geöffnet und der nur lose aufsitzende eingefettete Glasstopfen in das Gläschen fest eingedrückt. In ein während des Wägens angewärmtes Schiessrohr mit konz. reiner Salpetersäure wurde das Gläschen eingeschmolzen. Bevor das zugeschmolzene Rohr in den Ofen gelegt wurde, zertrümmerte ich das Wägegläschen durch Aufschlagen des Rohrs in der Hand.

0,1892 g Substanz ergaben 0,1244 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 9,03 %.	9,44 %.

Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, tritt Zerfall in die drei Komponenten ein, schweflige Säure wird in Freiheit gesetzt, und Salicylaldehyd wird in Tropfenform abgeschieden.

Anisaldehydcamphylthionaminsäure oder Anisaldehydcamphylaminsulfit.

$C_{10}H_{17} . NH_2 . SO_2 . C_6H_4 . OCH_3 . COH.$

Durch Einwirkung von äquivalenten Mengen (4,45 g) Anisaldehyds auf mit Schwefeldioxyd gesättigtes Camphylamin (5 g) in alkoholischer Lösung erhielt ich nach Verdampfung des Alkohols und Waschen mit trocknem Äther ein weisses Pulver, das bei 109° unter Gasentwicklung und Bräunung schmolz.

0,2176 g Substanz ergaben 0,1407 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 8,88 %.	9,065 %.

Anisaldehydcamphylaminsulfit ist sehr viel weniger hygroskopisch als der Salicylaldehydkörper. Wasser zersetzte es nur langsam, angewärmt schneller. Verdünnte Schwefelsäure und Natronlauge veranlassen Spaltung.

Furfurolcamphylthionaminsäure oder Furfurolcamphylaminsulfit.

$C_{10}H_{17} . NH_2 . SO_2 . C_4H_3 . O . COH.$

Analog den übrigen Körpern (5 g Amin in Alkohol mit Schwefeldioxyd gesättigt auf 3,4 g Furfurol) dargestellt, erhielt ich durch Trocknen im Schwefelsäure-Exsikkator eine Masse, die auch über Phosphorsäureanhydrid nicht ganz feste Konsistenz annahm. Da der Körper sich so verhielt wie das Salicylaldehydcamphylaminsulfit, musste die Analyse ebenso ausgeführt werden wie oben beschrieben.

0,1987 g Substanz ergaben 0,1415 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 9,77 %.	10,22 %.

Da ich zur Darstellung mehr als 1 Mol. Furfurol verwendet hatte, so war es unmöglich, dass die hygroskopischen Eigenschaften von freier Camphylthionaminsäure herrühren konnten.

III.
Bornylamin.

Das Studium der Konstitution des Camphers nimmt heute einen hervorragenden Standpunkt ein. Die Frage wird noch durch den Umstand besonders interessant, als es in neuester Zeit Wallach[1] gelungen ist, aus den cyklischen Verbindungen der Kampherreihe ungesättigte aliphatische herzustellen, die lebhaft an die neuerdings gewonnenen künstlichen Riechstoffe erinnern. Es kann nach den bisherigen Erfahrungen kein Zweifel darüber herrschen, dass viele in der Kampherreihe synthetisch dargestellte Substanzen identisch sind mit natürlichen in ätherischen Ölen vorkommenden aliphatischen Alkoholen und Aldehyden.

Nachdem nun das charakteristische Verhalten des Camphylamins festgestellt worden war, war es interessant zu erfahren, wie Thionylchlorid auf das isomere, gleichfalls aus Kampher erhaltene Bornylamin einwirkt.

Das Bornylamin wurde im Jahre 1887 von Leuckart und Bach[2] entdeckt. Die Darstellung desselben wurde verbessert von Wallach und Griepenkerl[3], die darüber eingehende Studien gemacht haben.

Analog meinem bei Menthylamin eingeschlagenen Verfahren, erhitzte ich 100 g Kampher mit 150 g Ammoniumformiat im Kolben am Rückflusskühler. Jedoch verstopfte sich das Kühlrohr sofort, so dass ich mich veranlasst sah,

[1] Annalen 278. 318.
[2] Berichte 20. 104.
[3] Annalen 269. 347.

den Kampher in Alkohol zu lösen. Auf diese Art gelang es mir aber nicht, eine genügende Umsetzung zu erzielen. Trotz sehr langer Erhitzung auf 220° waren nur Spuren von Formylbornylamin erhältlich.

Ganz anders verlief ein Versuch mit 100g Fenchon[1] und 150g Ammoniumformiat. Das Fenchon setzt sich noch schneller um wie Menthon. Leider ging mir durch einen unglücklichen Fall die Gesammtmenge des gewonnenen Fenchylamins verloren.

Ich sah mich folglich veranlasst, den langwierigen Weg des Erhitzens im Rohr einzuschlagen. 4g Campher wurden, gut gemischt mit ebensoviel Ammoniumformiat, fünf Stunden lang im Rohr auf 220—230° erhitzt. Sofort nach dem Öffnen wurde unter Kühlen der Inhalt der Röhren, mit Alkohol ausgespült, tropfenweise mit Salzsäure bis zur saueren Reaktion versetzt. Zur Entfernung des unveränderten Camphers wurde mit Wasserdämpfen destilliert. Ist viel unveränderter Campher vorhanden, so verstopft sich der Kühler sehr leicht. Diesem Übelstande wurde dadurch abgeholfen, dass in das Destillationsgefäss Alkohol tropfenweise hineingeführt wurde.

Der eingeengte Kolbeninhalt wurde dann mit der fünffachen Menge conc. Salzsäure gekocht. Beim Verdampfen hinterblieb ein Krystallbrei, der in der Hauptsache aus salzsaurem Bornylamin und Chlorammonium bestand. Mehrfach mit Äther gewaschen, wurde aus dieser Masse unter sehr guter Kühlung durch Stückchen von Kalihydrat das Amin in Freiheit gesetzt, und in einer darüberstehenden Schicht Äther gelöst. Aus dieser sorgfältig getrockneten ätherischen Lösung wurde durch Destillation reines bei 159°—160° schmelzendes und bei 199°—200° siedendes Bornylamin gewonnen.

---

[1] Das Fenchon wurde mir in liberalster Weise von der Firma Schimmel & Co. zur Verfügung gestellt, wofür ich an dieser Stelle nochmals verbindlichsten Dank sage.

Infolge des nahe bei einander gelegenen Schmelz- und Siedepunkts wird die Destillation aus Gefässen mit engem Kondensationsrohr erschwert. Zur Destillation nahm ich daher eine Retorte, deren möglichst weiter Hals ca. 3 cm vor dem Knie abgesprengt worden war. Als Vorlage diente ihrer Form wegen eine Erlenmeyer-Flasche, die wegen der grossen Flüchtigkeit des Bornylamins in eine Kältemischung gebettet war. Das Abdichten des Raumes zwischen dem Retortenhals und dem Kolben wurde mittels Asbest bewerkstelligt.

Das Bornylamin zieht heftig Kohlensäure aus der Luft an. Es hat einen widerlichen an Piperidin und an Campher erinnernden Geruch.

Thionylchlorid und Bornylamin.

Thionylbornylamin.

$C_{10}H_{17}.N:SO.$

Thionylbornylamin wurde dargestellt durch Einwirkung von 1 Mol. (3,94 g) Thionylchlorid auf 3 Mol. (15 g) Bornylamin, beides stark mit wasserfreiem Äther verdünnt und unter möglichster Abhaltung jeglicher Feuchtigkeit. Die anfangs farblose Flüssigkeit wird durch den Zusatz des Thionylchlorids erst gelb und schliesslich rotbraun. Der Äther wurde schnell vom gebildeten salzsauren Salz abfiltriert und vorsichtig abdestilliert, bis eine dunkelrötliche Flüssigkeit zurückblieb. Aus dieser wurde durch Evakuieren in einem mit Phosphorsäureanhydrid frisch gefüllten Exsikkator jeglicher Rest von Äther entfernt.

Zwei sofort vorgenommene Analysen bewiesen das Vorliegen von Thionylbornylamin,

I.

0,1979 g Substanz ergaben 0,2264 g $BaSO_4$.

II.

0,2138 g Substanz ergaben 0,2433 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
I. S = 15,70 %	16,08 %
II. S = 15,63 %.	—

Dasselbe Thionylbornylamin, von dem ein Teil zu den Analysen verwendet worden war, wurde in einen bereits vorher aufgebauten Apparat zur Destillation im Vakuum hineingethan. Unter einem Druck von 14 mm ging bei 142—145° eine dunkelgelbe Flüssigkeit über, die alle Eigenschaften eines Thionylamins zeigte und reines chlorfreies Thionylbornylamin darstellte.

Das schwerflüssige Thionylbornylamin sinkt in Wasser allmählich unter. Die Menge war nicht so gross, dass eine genaue spezifische Gewichtsbestimmung gemacht werden konnte.

Warmes Wasser spaltet Schwefeldioxyd ab, ebenso verdünnte Säuren. Natronlauge scheidet daraus das Bornylamin ab. Das Thionylbornylamin geht beim Stehen an der Luft in Thionaminsäure über.

Thionylchlorid und salzsaures Bornylamin.

Wichtig für die Beurteilung der Frage, ob Bornylamin eine geschlossene Kohlenstoffkette hat, war der Versuch, Thionylchlorid auf salzsaures Bornylamin einwirken zu lassen.

Das im vorigen Versuch erhaltene salzsaure Bornylamin wurde sorgsam mit trocknem Äther gewaschen und von aller Thionylverbindung befreit. Nachdem dasselbe im Trockenschrank und im Exsikkator alle Feuchtigkeit verloren hatte, wurden 8 g (1 Mol.) davon abgewogen, in niedrig siedendem Petroläther suspendiert und mit 5,07 g (1 Mol.) Thionylchlorid übergossen.

Es trat eine Reaktion ein, die noch durch ein Wasserbad unterstützt wurde. Nachdem alles salzsaure Salz in Lösung gegangen war und keine Entwicklung von Salzsäure mehr stattfand, was beiläufig in vierzehn Stunden

eintrat, wurde der Petroläther abdestilliert. Im Vakuum ging unter einem Druck von 12 mm bei 137—140° eine Menge dunkelgelber Flüssigkeit über, die, mit konz. Salpetersäure gekocht, keine Chlorreaktion zeigte.

0,2018 g Substanz ergaben 0,2355 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 16,03 %	16,08 %

Es war somit eine Reaktion vorgegangen, wie sie nur den Chlorhydraten aromatischer Amine eigen ist, ein weiterer Beweis für das Vorhandensein eines geschlossenen Kohlenstoffringes beim Bornylamin.

Schwefeldioxyd und Bornylamin. Bornylthionaminsäure.

$C_{10}H_{17}.NH_2.SO_2$.

Trocknes Schwefeldioxyd wird durch eine Lösung von Bornylamin in wasserfreiem Äther bis zur Sättigung durchgeleitet.

Nach dem Verjagen des Äthers bleibt eine syrupdicke, nach Schwefeldioxyd riechende Flüssigkeit zurück, die, auf Thonplatten gebracht, im evakuierten Schwefelsäure-Exsikkator zu einer weissen Masse, der Bornylthionaminsäure erstarrte. Diese liess sich leicht zerreiben.

Der Schmelzpunkt des auch Bornylaminsulfit genannten Körpers liegt über 250°. Im Reagensrohr über der freien Flamme erhitzt, schmilzt es unter Zersetzung und Entwicklung von Schwefeldioxyd.

Es ist weit beständiger und nicht so hygroskopisch, als das isomere Camphylaminsulfit. Die Verwandlung in das bornylthionaminsaure Salz war erst nach vierzehn Tagen erfolgt.

Nachstehend einige zu Anfang und zum Schluss der Zeit ausgeführte Analysen.

I.

1) 0,1932 g Substanz ergaben 0,2044 g $BaSO_4$.
2) 0,2135 g Substanz ergaben 0,1977 g $BaSO_4$.

II.

1) 0,1817 g Substanz ergaben 0,1191 g $BaSO_4$.
2) 0,1928 g Substanz ergaben 0,1195 g $BaSO_4$.

I.

Gefunden:	Berechnet:
1) S = 14,53 %	14,75 %
2) S = 12,72 %.	—

II.

Gefunden:	Berechnet:
1) S = 9 %	8,55 %
2) S = 8,51 %.	—

Bornylaminsulfit löst sich leicht in Alkohol, weniger leicht in Äther und in Wasser. Verdünnte Säuren entwickeln daraus Schwefeldioxyd. Alkalien setzen das Amin in Freiheit.

Benzaldehydbornylthionaminsäure oder Benzaldehydbornylaminsulfit.

$C_{10}H_{17} . NH_2 . SO_2 . C_6H_5 . COH.$

2,5 g Bornylamin wurden in Alkohol gelöst, mit Schwefeldioxyd gesättigt und mit 2 g Benzaldehyd gemischt. – Der kleine Überschuss von Benzaldehyd wurde aus der nach Entfernung des Alkohols hinterbliebenen Masse durch Waschen mit trocknem Äther beseitigt.

Es wurde ein weisses Pulver erhalten, dessen Analyse auf Benzaldehydbornylthionaminsäure stimmte.

0,2312 g Substanz ergaben 0,1662 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 9,87 %.	9,91 %.

Der Körper schmilzt unter Zersetzung über 230°. In Wasser und Alkohol ist derselbe löslich, dagegen nicht in Äther.

Die wässerige Lösung, mit Schwefelsäure erwärmt, zeigt Benzaldehyd und Schwefeldioxydgeruch.

Salicylaldehyd-Bornylthionaminsäure oder Salicylaldehyd-Bornylaminsulfit.

$C_{10}H_{17}.NH_2.SO_2.C_6H_4.OH.COH.$

Die ein Molekül (2,5 g) Bornylamin enthaltende alkoholische Lösung, welche mit Schwefeldioxyd gesättigt und mit einem Molekül (2 g) Salicylaldehyd versetzt war, wurde möglichst von allem Alkohol befreit.

Mit trocknem Äther behandelt, fiel das Salicylaldehydbornylaminsulfit als gelblich weisses Pulver aus. Zur Entfernung anhaftenden Äthers wurde dasselbe auf Thonplatten in einen Exsikkator gelegt und dieser evakuiert.

0,1986 g Substanz ergaben 0,1339 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 9,26 %	9,44 %

Der Schmelzpunkt war nicht genau zu bestimmen, Bräunung und Gasentwicklung machte sich schon bei 130° bemerkbar, klar geschmolzen war der Körper erst bei 195—200°.

Anisaldehydbornylthionaminsäure oder Anisaldehydbornylaminsulfit.

$C_{10}H_{17}.NH_2.SO_2.C_6H_4.OCH_3.COH.$

Äquivalente Mengen von in alkoholischer Lösung mit Schwefeldioxyd gesättigtem Bornylamin (2,5 g) und Anisaldehyd (2,23 g) wurden mit einander vermengt.

Der Alkohol wurde abgedampft und der Rückstand mit trocknem Äther gewaschen. Das Resultat war Anisaldehydbornylaminsulfit, das im Exsikkator auf Thonplatten ätherfrei gemacht wurde.

0,2194 g Substanz ergaben 0,1423 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 8,91 %	9,07 %

Beim Erhitzen zersetzt sich das Anisaldehydbornylaminsulfit. Es stellt ein weisses Pulver dar, dessen

Schmelzpunkt über 230° liegt. Verdünnte Schwefelsäure scheidet unter Entwicklung von Schwefeldioxyd das Anisaldehyd in Form von öligen Tropfen ab.

Furfurolbornylthionaminsäure oder Furfurolbornylaminsulfit.

$$C_{10}H_{17}.NH_2.SO_2.C_4H_3.O.COH.$$

Furfurol (1,7 g) wirkt auf in alkoholischer Lösung mit Schwefeldioxyd gesättigtes Bornylamin (2,5 g) so ein, dass nach Abdampfen des Alkohols ein graues Pulver, das mit Äther gewaschen wurde, zurückbleibt. Dieses graue Pulver stellte das Furfurolbornylaminsulfit dar.

0,2151 g Substanz ergaben 0,1587 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 10,13 %	10,22 %

Dieses Derivat zeigt gegen verdünnte Säuren und Alkalien dieselben Reaktionen wie die vorhergehenden analogen Körper. Auch hier war wegen der Zersetzung der Substanz ein Schmelzpunkt nicht zu bestimmen.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir bei meiner Arbeit in so reichem Maasse zu Teil werden liess, meinen herzlichsten Dank zu sagen.